
V
B
J
C
47804

Osobne odbicie z Sprawozdań Komisyi fizyjograficznéj Akad. Um. Tom XIII.



FOSFORYTY GALICYJSKIE

przez

Franciszka Bieniasza,
Asystenta przy katedrze Mineralogii w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Jakkolwiek Komisyja fizyjograficzna Akad. Umiej. w Krakowie przy badaniach kraju pod względem geologicznym zważać musi przedewszystkiém na stronę ściśle umiejętną, to przecież nietylko że nie wyłącza, ale owszem poleca badaczom przez się wysyłanym, przy badaniach ściśle umiejętnych zwracać także uwagę na praktyczną stronę geologii. Przeto podczas moich podróży geologicznych w okolicach Naddniestrzańskich, którem odbył z polecenia téjże Komisyi w miesiącach Sierpniu i Wrześniu 1878 r., tudzież w miesiącu Czerwcu 1879, baczyłem przy moich badaniach także i na to wszystko, coby w przemyśle, handlu, lub uprawie roli mogło znaleźć zastosowanie. Pod tym względem zainteresowała mnie niemało jedna warstwa występująca w ogniwie cenomańskiém na wielu miejscach równie od strony Podola, jako też i Pokucia. Warstwa ta, leżąca niekiedy (jak np. w Kunisowcach) bezpośrednio na piaskowcach dewońskich, niekiedy zaś, i to najczęściéj, na zlepieńcach lub piaskach cenomańskich, tworzy rodzaj zlepieńca ze szczątków organicznych, spojonych szarém, łatwo wietrzejącém i rozpadającém się lepiszczem marglowém. Szczątki organiczne, wyżéj wymienione, składają się głównie z różnych gatunków gąbek, ośródek morskich mięczaków, bulwiastych postaci, prawdopodobnie koprolitów; rzadziéj zaś z zębów i dużych kręgów ryb, tudzież długich i krótkich kości, pochodzących z innych zwierząt morskich. W niektórych miejscach spotyka się dość często także brunatne, przez pewien rodzaj muszli podziurawione ułamki drzewa *Pinus Petrinoi* (Etti) [1]. Do takich miejscowości należą: Niezwiska, Horodenka, Filipkowce, Chudykowce i ścianka na lewym brzegu Dniestru poniżej Uścia biskupiego naprzeciw Zamuszyna, leżącego już

---

[1]) *Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. Jahrgang* 1871. Str. 230. Tab. VIII.

po stronie Bukowiny. Trzy ostatnie miejscowości znane mi są z dawniéjszych wycieczek geologicznych. Taka niezwykła ilość nagromadzonych resztek organicznych pozwalała domyślać się większéj ilości połączeń fosforowych. Zrobiwszy przeto rozbiór chemiczny jakościowy z wszystkich odmian składników rzeczonéj warstwy z różnych miejscowości, przekonałem się, iż rzeczywiście, tak szczątki organiczne bez wyjątku, jako téż lepiszcze marglowe je łączące, zawiérają znaczną ilość kwasu fosforowego. Gdy czas nie pozwalał na rozbiór ilościowy chemiczny wszystkich odmian z licznych miejscowości, postarałem się o rozbiór takowy przynajmniéj z niektórych miejsc tych odmian, które według rozbioru jakościowego zdawały się zawiérać średnie ilości kwasu fosforowego. Rozbiór ten, którego na moją prośbę dokonał p. Bronisław Leszko, chemik technolog w Krakowie, dał następujące wypadki:

A) Postacie bulwiaste barwy żółtawéj przypominającéj izabelową, z Niezwisk.

Wody przy 125° C.	0·8374 %
Wody powyżéj 125° C. + istot organicznych . . .	5·7347 „
Piasku, krzemionki i innych części nierozpuszczalnych	18·9964 „
Fosforanu żelazowego	5·9736 „
Wapna (CaO)	37·1943 „
Kwasu fosforowego	28·9605 „
Bezwodnika węglowego	2·3031 „
	100

Przy połączeniu kwasu fosforowego z wapnem jako $Ca^3P^2O^8$ wypadło z obliczenia 63·2236 procent fosforanu wapniowego.

B) Brunatne postacie bulwiaste z Horodenki.

Wody przy 125° C.	0·4358 %
Wody powyżéj 125° C. + istot organicznych . . .	6·1848 „
Piasku, krzemionki i innych części nierozpuszczalnych	14·4486 „
Fosforanu wapniowego	6·2363 „
Wapna (CaO)	39·4679 „
Kwasu fosforowego	31·4644 „
Bezwodnika węglowego	1·7622 „
	100

Przy połączeniu kwasu fosforowego z wapnem jako $Ca^3P^2O^8$ wypadło z obliczenia 68.6895 procent fosforanu wapniowego.

C) Same ośródki morskich mięczaków z Przewłoki nad Strypą.

Wody przy 125° C.	0·6293 %
Wody powyżéj 125° C. + substancyj organicznych	6·9840 „
Piasku, krzemionki i innych części nierozpuszczalnych	5·9352 „
Fosforanu żelazowego	4·5038 „
Wapna (CaO)	44·7934 „

Kwasu fosforowego	30·8933 „
Bezwodnika węglowego	6·2610 „
	100

Przy połączeniu kwasu fosforowego z wapnem jako $Ca^3P^2O^8$ wypadło z obliczenia 67·7183 procent fosforanu wapniowego.

D) Margiel razem ze skamielinami, czyli skała jako taka, z Przewłoki nad Strypą.

Wody przy 125° C.	0·5921%
Wody powyżéj 125° C. + istot organicznych . . .	8·5028 „
Piasku, krzemionki i innych części nierozpuszczalnych	13·0183 „
Fosforanu żelazowego	2·0050 „
Wapna (CaO)	41·6706 „
Kwasu fosforowego	20·8743 „
Bezwodnika węglowego	13·3369 „
	100

Przy połączeniu kwasu fosforowego z wapnem jako $Ca^3P^2O^8$ wypadło z obliczenia 45·5706 procent fosforanu wapniowego.

E) Postacie bulwiaste barwy żółtéj przypominajacéj izabelową, z Bukowny nad Dniestrem.

Wody przy 125° C.	0·3630%
Wody powyżéj 125° C. + istot organicznych . . .	7·5752 „
Piasku, krzemionki i innych części nierozpuszczalnych	7·0921 „
Fosforanu żelazowego	4·6739 „
Wapna (CaO)	44·3501 „
Kwasu fosforowego	21·9956 „
Bezwodnika węglowego	13·9501 „
	100

Przy połączeniu kwasu fosforowego z wapnem jako $Ca^3P^2O^8$ wypadło z obliczenia 48·0185 procent fosforanu wapniowego.

Z pomiędzy licznych miejscowości występujących w dolinie Dniestru i jego dopływów, wyliczamy najprzód tylko te, które tak dla grubości warstwy, jako téż dla ilości zawartych w niéj fosforanów zasługują na poszczególne wymienienie, a do takich należą:

Bukowna nad Dniestrem.
Dolina (wieś) „ „
Podwerbce „ „
Łuka-Uniż „ „
Kunisowce „ „
Niezwiska i Harasymów nad bocznym dopływem Dniestru.
Horodenka miasto powiatowe.
Przewłoka nad Strypą.

Grubość warstwy fosforytowéj wynosi w tychże miejscowościach najczęściéj 15—35 centymetrów, niekiedy jednak jak np. w Niezwiskach powyżéj karczmy, po lewéj stronie drogi do Horodenki dochodzi do

60 centymetrów. W miejscowościach zaś jak np. w dolinie Złotéj Lipy pomiędzy Zaturzynem a Jarhorowem, na prawym brzegu Dniestru naprzeciw Horyhladów, na ściance Delawskiéj naprzeciw Koropca, w Porchowy nad Baryżką, w Ossowcach i Bobulińcach nad Strypą, a prócz tego i w wielu innych miejscach warstwa fosforytowa już to dla swéj cienkości, jużto dla małéj wartości fosforanów, o wiele ma mniejsze znaczenie.

Prócz tych świéżo przeze mnie zbadanych miejscowości wymienić tu należy jeszcze niektóre inne, które miałem sposobność poznać w czasie moich geologicznych podróży, odbytych razem z Prof. Dr. A. Althem w latach 1876 i 1877; a do takich miejscowości należą: Nałuże i Warwaryńce koło Strusowa, tudzież nieco daléj na północ leżąca Czartoryja w dolinie Seredu. Następnie ścianka na lewym brzegu Dniestru naprzeciw Zamuszyna, Filipkowce nad potokiem wpadającym do Dniestru pod Uściem biskupiém i Chudykowce nad Dniestrem. Warstwa fosforytowa w miejscowościach dopiéro wymienionych należy podobnie, jak i poprzednio opisana do ogniwa cenomańskiego. Forma w jakiéj tu występują fosforyty jest taka sama jak wyżéj podanó, tylko jakość lepiszcza w trzech ostatnich miejscowościach jest inna, bo tu występujące w innych miejscach szare margle, zawiérające fosforan wapniowy, zastąpiły brudno-zielone piaski.

Fosforyty w Chudykowcach zostały odkryte już w roku 1869 przez barona Ottona Petrino [1]), a dwie odmiany ich: brunatne drzewo *Pinus Petrinoi* (Etti) przez muszle morskie podziurawione i ułamek ośródki morskiéj muszli były przez p. Etti w Wiedniu chemicznie rozebrane [2]); który to rozbiór dla porównania z poprzedniémi przytaczamy w całości:

Nasiąkłe drzewo wysuszone na powietrzu utraciło przy 100 stopniach C. 0·185% wody.

Wysuszone zaś drzewo przy 100° C. zawiérało:

Kwasu siarkowego	2·298%
Niedokwasu żelaza	0·772 „
Niedokwasu glinu	3·604 „
Kwasu fosforowego	33·525 „
Wapna (CaO)	44·816 „
Niedokwasu magnu	0·977 „
Bezwodnika węglowego	8·829 „
Fluoru	— „
Niedokwasu manganezu	ślady „
Substancyj organicznych	5·097 „
	99·918

Przy połączeniu kwasu fosforowego z wapnem jako $3\ CaO\ PO_5$ wypadło z obliczenia 72·839 procent fosforanu wapniowego.

---

[1]) *Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt.* 1869. Nr. 4 i 6.
[2]) Tamże. 1870. Nr. 4, str. 65.

Ułamek ośródki morskiéj muszli wydał zaś tylko:

16 procent kwasu fosforowego.
10 „ niedokwasu glinu.
2·656 „ niedokwasu żelaza.

Warstwę fosforytową w Chudykowcach badał, oprócz barona Ottona Petrino, także Fr. Schwackhöfer, który opiérając się na sprawozdaniach barona Ottona Petriny i radcy górniczego D. Stura (*Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1869 Nr. 4 i 6*), na własnych spostrzeżeniach, a przedewszystkiém na własnościach chemicznych, tak samych fosforytów, jako téż warstw nad i pod nimi leżących, doszedł do postawienia teoryi powstania rzeczonych fosforytów [1]).

Według niego powstały rzeczone fosforyty skutkiem wsiąkania rozpuszczonych fosforanów w różne ciała, w których formie występują dzisiejsze fosforyty. Przypuszcza on, iż wody opadowe (*Tagwässer*) przesączając się przez warstwy piaskowców kredowych zabiérały tam napotkane fosforany, a dotarłszy do dzisiejszéj warstwy fosforytowéj i napotkawszy tam różne szczątki organiczne, zamienione w węglan wapna, rozpuściły takowy i uniosły ze sobą, pozostawiając w ich miejscu fosforany. Że fosforyty, o których tu mowa, powstały rzeczywiście skutkiem wsiąkania fosforanów i osadzania się w ciałach do tego zdolnych, to jest rzeczą ze wszech miar prawdopodobną i niezbyt trudną do wytłómaczenia, inna zaś rzecz, co się tyczy czasu ich powstania i źródła, zkąd się fosforany do rzeczonych ciał dostały. Co się tyczy tych dwu ostatnich kwestyj, to trudno się zgodzić na poglądy Schwackhöfera, a to z wielu powodów. Wprawdzie nie jest nieprawdopodobném, że wody opadowe (*Tagwässer*), nienasycone jeszcze częściami mineralnemi, w przesączaniu się przez piaskowce spotykając fosforany jako łatwiéj rozpuszczalne od krzemionki, rzeczywiście je rozpuścić mogły i pozostawić tam, gdzie się spotkały z węglanami łatwiéj od fosforanów rozpuszczalnémi. Jest jednak ważna jedna okoliczność, która przemawia przeciw takiemu sposobowi powstania tyle razy wspominanych fosforytów. Tak w Chudykowcach, jak i w wielu innych miejscach spotykamy fosforyty w kształcie ośródek morskich mięczakow, bez zostawienia niekiedy nawet śladu skorup, pośród których przecież piérwotnie powstać musiały. Ponieważ skorupy składają się przeważnie z węglanu wapna krystalicznego, przeto powinny być nawet łatwiéj rozpuszczalne od ośródki, która najczęściéj składać się zwykła z masy więcéj zbitéj. I tak jest rzeczywiście, jak nas pouczają doświadczenia. Często bardzo spotykamy w różnych formacyjach ośródki złożone z węglanu wapna, a skorupy zostały przez wodę rozpuszczone i uniesione. Gdyby więc rzeczywiście wody opadowe nanosiły fosforany w dzisiejszą warstwę fosforytową i osadzały je w miejsce rozpuszczonych i uniesionych węglanów, to uskuteczniania takiéj pseudomorfozy powinnyby były

---

[1]) *Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt.* 1871. S. 226–227.

zacząć od zewnątrz na wewnątrz; a zatém od skorup mięczaków, których ośrodki znajdujemy tu dziś jako fosforyty. Tak więc powinniśmy dziś znajdywać razem z ośrodkami i skorupy zamienione w fosforany. Gdy zaś tak nie jest, przypuścić należy, iż kiedy ośrodki były wypełnione fosforanami, skorupy składały się jeszcze z węglanów i dlatego zostały późniéj przez wodę rozpuszczone i uniesione. Jeżeli tak było, to fosforyty w mowie będące musiały powstać w zupełnie odmienny sposób i w innym czasie, niż to SCHWACKHÖFER przypuszcza. W miejscach świéżo przeze mnie zbadanych, gdzie fosforyty występują w zupełnie podobnéj formie jak w Chudykowcach, spotyka się jeszcze inną okoliczność walczącą przeciw teoryi SCHWACKHÖFERA. W niektórych miejscach, jak np. w Niezwiskach i Harasymowie leżą fosforyty, których przynajmniéj niektóre odmiany są w zupełności podobne do Chudykowieckich, bezpośrednio na wiotkich, łatwo przepuszczalnych piaskach cenomańskich, a na nich spoczywają szare margle przechodzące zwolna w białe wapienie krédowe. Nie umiem sobie wytłómaczyć, dlaczego wody opadowe nie rozpuszczały w tych wyższych warstwach węglanów, tylko trudniéj rozpuszczalne fosforany i dopiéro dotarłszy do warstwy, w któréj obecnie leżą fosforyty, zamieniały unoszone ze sobą fosforany za węglan wapna, którego w wyższych warstwach nie rozpuszczały, tém bardziéj, że dla przepuszczalności téjże saméj warstwy fosforytowéj, jako téż piasków pod nią leżących, tylko bardzo krótki czas mieć mogły na tę nieprawdopodobną zamianę. Gdy teoryja SCHWACKHÖFERA staje się niewystarczającą do wytłómaczenia powstania galicyjskich fosforytów, sprobujmy, czyby się nie dała postawić na jéj miejsce inna więcéj do prawdy podobna.

Już sama obecnosć zlepieńców cenomańskich, leżących niekiedy bezpośrednio pod warstwą fosforytową i dosyć duże ogładzone ułamki krzemieni, leżące w saméj warstwie fosforytowéj, przemawiałyby za tém, iż tu mamy do czynienia z utworem przybrzeżnym. Jeszcze więcéj utwierdza nas w tém inna o wiele ważniejsza okoliczność. W wielu miejscach widzieć można najwyraźniéj, iż warstwy fosforytowe, również jak inne warstwy cenomańskie, przypiérają czołem do piaskowców i łupków dewońskich, które niekiedy znacznie wyżéj wznoszą się od warstw cenomańskich, tuż do nich przypiérających. Przy prawie poziomém ułożeniu piaskowców dewońskich, lub tylko nieznaczném ich nachyleniu, nie można łatwiéj i prościéj wytłómaczyć tego zjawiska, jak przypuszczając, iż się tu znajdywały brzegi morza cenomańskiego. Gdy zaś postępujemy z biegiem Dniestru, który poniżéj Niżniowa poszedł na znaczniejszéj przestrzeni pionową granicą dwóch różnych formacyj t. j. dewońskiéj i krédowéj, przekonywamy się, iż tu w morzu cenamańskiém istniały liczne zatoki, w których silném tętnem musiało bić życie istot organicznych, a przedewszystkiém rozmaitych gatunków źwiérząt; co potwierdzają ich szczątki występujące w warstwie fosforytowéj w niezwykłéj ilości. Pomiędzy innemi występują tu niekiedy całemi masami gąbki, co również przemawia za utworem przybrzeżnym. Zęby i duże kręgi rybie, krótkie i długie kości, pochodzące prawdopodobnie

z odnóży jaszczurów, jakotéż bulwiaste postacie, zapewne koprolity, każą przypuszczać, iż tu dość pospolitemi być musiały także zwiérzęta kręgowe. Sądzę więc, iż z rozkładu szczątków zwiérzęcych, tak tu w zatokach żyjących i ginących, jako téż ze szczątków przez fale morskie w spokojnych zatokach nagromadzonych, a przede wszystkiém z rozkładu kości, których tu także nie brakowało, jak świadczą o tém resztki z nich ocalałe, powstała masa półpłynna fosforanu, przenikła przedmioty ku temu sposobne, jak gąbki i drzewo, tudzież wypełniła skorupy mięczaków. Że obecnie spotykamy najczęściéj tylko ośródki mięczaków, jako fosforyty, rzadziéj zaś i to przeważnie tylko ramionopławy ze skorupami, których skorupy zwykle bardzo trudno ulegają zniszczeniu, to nie jest także rzecz zbyt trudna do wytłómaczenia. Albowiem kiedy ośródki składały się już z fosforanów trudno rozpuszczalnych, skorupy mogły składać się jeszcze mniéj więcéj z czystego węglanu wapna, i dlatego, jako łatwiéj rozpuszczalne zostały późniéj przez wody dostające się do warstw fosforytowych rozpuszczone i uniesione, podczas gdy ośródki fosforytowe ocalały.

Prawdą jest, co mówi Schwackhöfer, że warstwy leżące bezpośrednio na fosforytach są bogatsze w fosforany, niż warstwy wyższe i więcéj od nich odległe; o czém i ja miałem sposobność przekonania się na marglach leżących nad fosforytami w okolicach przeze mnie badanych. Tu rzeczywiście począwszy od warstwy fosforytowéj i postępując stopniowo ku warstwom coraz niżéj położonym ilość zawartych w nich fosforanów statecznie powoli się zmniejsza, aż wreszcie prawie zupełnie znikają, lecz i tu widzę zupełnie inną przyczynę, niż wyługowanie, jak to Schwackhöfer utrzymuje. Morze krédowe niezawsze pozostawało w tych samych granicach, ale coraz to większe zaléwało przestrzenie, a tém samém zmieniało miejsce swoich brzegów, jak świadczą osady tego morza. Przynajmniéj w tych okolicach, gdzie właśnie występują fosforyty, czém wyższe warstwy krédowe tém większe zajmują przestrzenie, z czego wynika, iż w miejscach, gdzie były dawniéj brzegi, około których, według mego pojmowania rzeczy, gromadził się materyjał, dający początek fosforytom, w późniejszych czasach w tych samych miejscach było już morze otwarte, nie sprzyjające powstawaniu fosforanów w takiéj jak poprzednio ilości. Czém więcéj zatém znikała przyczyna tworzenia się w tych miejscach fosforanów, tém ich ilość także zmniejszać się musiała. Tak więc nietrudném jest do pojęcia, iż nieprzyjpuszczając wyługowań, w górnych warstwach może, a nawet według takiego tłómaczenia rzeczy, jak moje, powinno się mniéj znajdować fosforanów, niż w warstwach leżących tuż nad fosforytową.

Wspomnieć tu jeszcze należy o kulach fosforytowych sylurskich występujących w okolicach naddniestrzańskich na Podolu zostającém obecnie pod panowaniem rosyjskiém. Zbyteczném byłoby rozwodzić się nad właściwością tych kul, czy to pod względem fizycznych własności onych, czy to pod względem chemicznego ich składu, gdyż tego dokonał

z wzorową starannością Fr. Schwackhöfer [1]. Kule te bardzo bogate w fosforan wapniowy, różnią się od fosforytów galicyjskich nietylko wiekiem, ale prawdopodobnie także sposobem powstania.

Pojawianie się fosforytów na terytoryjum dawnéj Polski nie jest bynajmniéj faktem odosobnionym, gdyż pokłady fosforytowe znajdują się w wielu krajach tak europejskich, jako téż i amerykańskich. My tu zaś przytoczymy tylko jednę miejscowość angielską, któréj fosforyty tak jakością, jak i sposobem powstania zdają się najwięcéj zbliżać do fosforytów galicyjskich, a przytoczymy je jeszcze i dlatego, ponieważ zyskały dość znaczny popyt jako materyjał nawozowy. Fosforyty te, o których tu mowa, występują w formacyi krédowéj w piętrze Gault, w południowéj Anglii około Folkestone. Za prawo korzystania z nich na przestrzeni *acre* płacą często 80—100 funtów sterlingów, niekiedy zaś cztéry razy tyle. Ilość zawartych w nich fosforanów wynosi około 61 procent, a ilość wydobywanych rocznie fosforytów około 700000 centnarów, co przedstawia pieniężną wartość około miliona marek [2].

Byłoby do życzenia, aby ludzie mający środki po temu chcieli pomyśleć także o praktycznêm zastósowaniu naszych galicyjskich fosforytów, têm bardziéj, że nawet okrzyczana z dobroci gleba, jaką jest podolska, zawiéra niedostateczną ilośc fosforanów, co nie jest bez ujemnego wpływu na plenność zasiewów. Zastósowanie zaś jest podobne jak gipsu, co przecież nie wymaga bajecznych nakładów.

---

[1]) *Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt.* 1871. Str. 211—226.
[2]) *Die technische Geologie von* Dr. D Brauns. *Halle* 1878. Str. 317—318.




BOOKKEEPER 2012